

케냐프 섬유의 표백에 대한 연구 (제1보) -표백효과를 중심으로-

장현숙 · 이해자[†] · 유혜자* · 한영숙**

한국교원대학교 가정교육과, *서원대학교 의류직물학과, **신성여자고등학교

The Study on Bleaching of Kenaf Fibers (Part I) -Effect of Bleaching-

Hyunsook Jang · Hyeja Lee[†] · Hyeja Yoo* · Youngsook Han**

Dept. of Home Economics Edu., Korea National University of Education

*Dept. of Clothing & Textiles, Seowon University

**Shinsung Girls High School, Cheju

(2005. 2. 14. 접수)

Abstract

The study was based on a three-stage, non-repetitive factorial experiment in which chemical-retted kenaf fibers were treated separately with hydrogen peroxide concentrations of 0.5%, 1% and 2%, with pH solutions of 7, 9 and 11, and treatment times of 30, 60 and 90 minutes. Under optimal conditions, the study was conducted to determine the bleaching efficiency by the addition of chelators, penetrants and surfactants. The bleaching effects on the kenaf fibers were high in high hydrogen peroxide concentration, high in alkali solution pH, low in long treatment time. The optimal level of hydrogen peroxide on bleaching effects were at 2% hydrogen peroxide concentration, with pH of 11 and treatment time of 60 minutes. Under the conditions of 2% hydrogen peroxide concentration, pH 11 and treatment time of 60 minutes, the addition of chelator: Sodim Pyrophosphate(SP), Citric Acid(CA) made the bleaching effects of the kenaf fibers high.

Key words: Factorial experiment, Hydrogen peroxide, Chelator, Bleaching effects; 3수준계 요인실험, 과산화수소, 킬레이터, 표백효과

I. 서 론

케냐프 섬유의 색은 레팅방법에 따라 달리 나타난다. water retting이나 효소레팅 후에는 연노랑색을 나타내며 화학적 레팅 후에는 진노랑색에서 갈색을 나타낸다. 케냐프 섬유를 용도에 맞게 제조하거나 염색

하여 고부가가치 상품을 제작하기 위해서는 정련과 표백의 과정을 거쳐야 한다.

산화표백제 중 과산화수소는 환경적으로 안전하며 손상이 비교적 적고 표백의 후처리가 간단하여 모든 섬유의 표백에 이용될 수 있으며 특히 셀룰로오스 섬유와 단백질 섬유의 표백에 많이 쓰이고 있다(Tokuda & Ohura, 1999).

과산화수소는 펄프의 표백에서 널리 사용되는데 특히 환경적인 이유로 유기할로겐 결합을 감소시키기 위하여 많이 사용되고 있다. 과산화수소는 펄프와

[†]Corresponding author

E-mail: hjlee@knue.ac.kr

본 논문은 교육인적자원부의 재원으로 학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(R04-2002-20082-0)

종이산업은 물론 섬유산업에서 많이 사용되는 표백제이나 그 원가가 높아 표백효율을 높이고자 하는 연구가 필요하다. 과산화수소의 표백과정에서 섬유소 섬유의 펙틴질 속에 있는 금속이온은 과산화수소를 분해하여 표백작용을 저해하는 요인이 된다. 그러므로 펄프표백에서 첨가제를 많이 사용하는데 주로 킬레이터가 안정제로 쓰인다. 이들은 먼저 금속과 유기금속화합물을 형성함으로써 표백효율을 높이게 된다. 효소레팅 시 EDTA와 같은 킬레이터를 첨가하여 금속이온과 먼저 반응하도록 하여 레팅효과를 높인 것(이해자 외, 2003)과 같은 원리로 표백할 때에도 킬레이터는 과산화수소의 활동이 방해받지 않는 안정제로서 작용하여 표백효율을 높일 수 있을 것으로 생각된다. 또 계면활성제의 첨가로도 표백효과를 높이는 것으로 알려져 있다(Wang & Ramaswamy, 2003). 표백작용으로 인해 섬유의 강도는 감소될 수 있으나 섬유의 염색성과 심미성을 향상시켜 줌으로서 섬유의 가치를 더해줄 수 있어 표백에 대한 연구는 필수적이다.

케냐프를 대량생산하기 위해서는 값싸고 생산속도가 빠른 화학적 레팅을 주로 사용할 것으로 판단되므로 본 연구에서는 화학적 레팅으로 얻은 케냐프 섬유를 과산화수소로 표백하는데 있어 표백효과를 향상시키는 방법을 알아보려고 하였다. 과산화수소 용액의 농도, pH, 그리고 반응시간에 차이를 두어 3인자의 효과와 교호작용을 추정하여 이들 인자가 표백에 어느 정도의 영향을 주는가를 알아보았다. 여기서 얻어진 최적 조건으로 킬레이터 및 침투제, 계면활성제의 첨가에 따른 표백효과를 검토하였다.

II. 실험

1. 시료

케냐프씨를 진주(농업기술센터)에서 분양받아 제주와 진주에서 재배하였다. 100~110일이 되는 케냐프 줄기의 인피부(bark)와 목질부(core)를 분리하여 인피부를 건조시켜 보관한 것을 시료로 사용하였다.

2. 케냐프 인피부의 화학적 레팅

케냐프 인피부를 40°C의 0.85% Triton X-100 수용액에 10분간 침지한 후 여과하여 냉각기가 설치된 플라스크에서 NaOH 농도 2%에서 100°C에서 60분간

처리하여 수차례 수세한 후 붉은 초산으로 중화하여 건조하였다.

3. 케냐프 섬유의 표백

화학적 레팅을 한 케냐프 섬유는 Jin and Maekswa (2003)가 과산화수소 농도 2%를 최고 농도로 했던 것을 참고로 하고 예비실험에서 3% 농도에서 더 효과가 좋았으나, 되도록 과산화수소 농도는 적게 하고 첨가제의 차별적 효과를 알아보기 위하여 다음과 같이 실험설계를 하였다. 과산화수소의 농도를 0.5%, 1%, 2% (A1, A2, A3)로 하고, 용액의 pH를 7, 9, 11(B1, B2, B3)로 달리하고, 처리시간을 30분, 60분, 90분(C1, C2, C3)으로 하여 3수준계 요인실험(factorial experiment)을 하였다. 과산화수소의 농도, 용액의 pH, 처리시간 3인자의 효과와 교호작용을 추정하여 이들 인자가 케냐프 섬유의 표백에 어느 정도의 영향을 주는가를 알아보았다. pH는 수산화나트륨과 초산으로 조정하였다.

안정제로는 Chealator, 습윤제, 계면활성제를 사용하였다. Chealator로는 EDTA(Ethylendiamine Tetraacetic Acid)와 SP(Sodim Pyrophosphate), CA(Citric Acid), SP(Sodiumpersulfate)를 사용하였으며, 습윤제로는 JP-900(대영화학), 계면활성제로는 Triton X-100을 사용하였다. 이 때 EDTA, SP, CA, SPS는 5%로 하였으며 습윤제와 계면활성제는 1%로 하였다.

케냐프 섬유를 표백 후 분광측색계(JS555 Co., Color Techno System, Japan)를 이용하여 화학적으로 레팅한 케냐프 섬유의 L^* , a^* , b^* 값과 ΔE , Munsell 값을 흰색 표준판을 기준하여 비교치를 측정하였다. 이 값을 기준으로 하여 표백한 섬유의 색과 색차를 측정함으로써 Lightness와 백도를 평가하였다.

4. 자료분석

본 연구에서 수집된 자료는 SPSS/WIN 10.0 프로그램을 사용하여 분석하였으며 3인자별 효과를 알아보기 위하여 ANOVA 검증을 실시하였다.

표백에 대한 본 실험의 데이터의 구조모형은 다음과 같다.

$$x_{ijk} = \mu + a_i + b_j + c_k + (ab)_{ij} + (ac)_{ik} + (bc)_{jk} + e_{ijk}$$

위의 식에서 x_{ijk} 는 표백의 정도인 백도(W) 값을 의미하며 a_i , b_j , c_k 는 농도, pH, 시간의 주효과를 의미하

며, $(ab)_{ij}$, $(ac)_{ik}$, $(bc)_{jk}$ 는 농도와 pH, 농도와 시간, pH와 시간의 2인자 교호작용 효과를 의미하고 e_{ijk} 는 오차를 의미한다. 본 실험은 반복없는 3인자 실험이므로 최고 차의 교호작용인 농도, pH, 시간의 3인자 교호작용 $(abc)_{ijk}$ 는 오차 e_{ijk} 에 교락(confound)되어 있으므로 분리하여 검출할 수 없는 제한점이 있다.

2인자 교호작용이 모두 유의하지 않은 경우 표백에 대한 풀링(pooling) 후의 데이터 구조모형은 다음과 같다.

$$x_{ijk} = m + a_i + b_j + e_{ijk}$$

사후검정은 Fisher의 최소유의차 검정(Least Significant Difference Test; LSD test)의 방법으로 실시하였다.

백도의 최적수준조합인 과산화수소의 농도 2%, 용액의 pH 11, 처리시간은 60분($A_3B_3C_2$)에서의 표백효과를 의미하는 백도의 구간 추정값은 $A_3B_3C_2$ 에서의 모평균의 점 추정값과 구간 추정값을 구함으로써 예측할 수 있다. 최적수준에서 모평균의 점 추정값은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\hat{\mu}(a_3b_3c_2) = (\bar{x}_{3..} + \bar{x}_{.3.} + \bar{x}_{..2} - 2\bar{x})$$

$\hat{\mu}(a_3b_3c_2)$ 의 신뢰구간은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\hat{\mu}(a_3b_3c_2) = (\bar{x}_{3..} + \bar{x}_{.3.} + \bar{x}_{..2} - 2\bar{x}) \pm t(\phi'_E; \frac{\alpha}{2}) \sqrt{\frac{V_E}{n_e}}$$

단, 유효반복수 $n_e = \frac{lmm}{l+m+n-2}$

Table 1. The color value of H₂O₂ bleached kenaf fibers according to H₂O₂ concentrations, pH and reaction times

농도	color value		L*	a*	b*	ΔE	H	V	C	whiteness
	pH	시간								
0.5	7	30	56.62	3.23	19.80	2.91	3.63 Y	5.50	3.22	52.21
		60	65.63	4.13	26.19	9.79	3.13 Y	6.40	4.19	56.59
		90	67.67	3.39	27.11	12.10	3.60 Y	6.60	4.29	57.67
	9	30	67.45	4.01	26.67	11.63	3.24 Y	6.58	4.26	57.73
		60	68.52	2.73	25.42	12.38	3.97 Y	6.69	4.01	59.45
		90	62.99	4.72	27.08	8.03	2.82 Y	6.13	4.34	53.90
	11	30	72.72	1.85	24.33	16.33	4.48 Y	7.11	3.82	63.40
		60	74.03	0.59	22.85	17.74	5.52 Y	7.25	3.56	65.40
		90	72.14	0.75	23.84	15.97	5.30 Y	7.05	3.70	63.32
1	7	30	63.39	3.37	24.44	7.21	3.53 Y	6.17	3.90	55.85
		60	66.42	4.35	25.93	10.36	3.01 Y	6.47	4.17	57.35
		90	66.60	3.49	26.69	10.95	3.53 Y	6.49	4.23	57.10
	9	30	62.73	2.86	23.70	6.546	3.85 Y	6.10	3.77	55.74
		60	67.24	2.67	25.01	11.09	4.00 Y	6.56	3.95	58.70
		90	73.23	-0.19	19.92	17.28	6.76 Y	7.17	3.14	66.63
	11	30	68.13	2.03	24.12	11.87	4.40 Y	6.65	3.79	59.98
		60	75.66	-0.51	21.80	19.58	6.83 Y	7.42	3.39	67.32
		90	73.54	0.38	23.75	17.40	5.64 Y	7.20	3.68	64.44
2	7	30	68.64	3.52	26.28	12.63	3.52 Y	6.70	4.18	58.93
		60	65.98	3.81	26.65	10.35	3.34 Y	6.43	4.24	56.62
		90	67.97	3.12	24.91	11.64	3.72 Y	6.63	3.96	59.30
	9	30	70.03	2.14	24.68	13.75	4.32 Y	6.84	3.88	61.12
		60	73.23	2.95	27.81	17.50	3.83 Y	7.17	4.38	61.29
		90	70.68	2.73	25.04	14.32	3.96 Y	6.91	3.96	61.35
	11	30	76.97	-1.92	23.82	21.37	8.06 Y	7.55	3.66	66.81
		60	80.03	-2.08	18.65	24.42	9.58 Y	7.86	2.93	72.60
		90	76.96	-1.37	21.46	21.08	7.89 Y	7.56	3.33	68.48
untreated			49.46	5.27	23.50	0	2.44 Y	4.80	3.77	44.02

Table 2. Analysis of variance of bleaching effects on kenaf fibers

소스	제곱 합	자유도	평균제곱	F	유의확률
모형	100083.720	19	5267.564	632.531	0.000
농도	77.192	2	38.596	4.635	0.046
PH	375.145	2	187.573	22.524	0.001
시간	36.347	2	18.174	2.182	0.175
농도*PH	20.928	4	5.232	0.628	0.656
농도*시간	26.890	4	6.722	0.807	0.554
PH*시간	19.850	4	4.963	0.596	0.676
오차	66.622	8	8.328		
합계	100150.342	27			

* $R^2=0.999$ ($R^2_{adj}=0.998$)

III. 결과 및 고찰

1. 과산화수소 표백에 따른 표백효과

화학적 레팅을 한 케냐프 섬유를 과산화수소의 농도를 0.5%, 1%, 2%로 하고, 용액의 pH는 7, 9, 11로 달리 하고, 처리시간을 30분, 60분, 90분으로 하여 3 수준계 요인실험(factorial experiment)을 실시한 결과는 <Table 1>과 같다.

<Table 1>의 실험결과에 따라 분산분석표를 작성한 결과는 <Table 2>와 같다.

실험모형의 평가는 결정계수(R^2)와 수정된 결정계수(R^2_{adj})로 평가할 수 있다. 결정계수는 어떤 변수이건 전혀 관련이 없는 변수도 독립변수를 추가시키면 증가하거나 최소한 감소하지는 않는다는 치명적인 약점을 가지고 있다. 반면에 수정결정계수의 경우 새로 추가시킨 독립변수의 설명력이 충분하지 못한 경우 오히려 수정결정계수가 감소할 수도 있다. 결정계

수의 이러한 약점을 극복하기 위하여 일반적으로 수정결정계수를 사용하여 모형을 평가하는 것이 보다 객관적이라고 할 수 있다. 따라서 본 실험의 평가에서는 수정결정계수를 기준으로 모형을 평가하였다.

수정된 결정계수 R^2_{adj} 는 0.998로 특성치인 표백의 정도를 나타내는 백도 값은 농도, pH, 시간, 농도와 pH의 교호작용, pH와 시간의 교호작용, 농도와 시간의 교호작용에 의해 99.8%가 설명되고 있음을 알 수 있다. 이는 본 논문에서 제시한 모형이 매우 적합함을 나타내고 있음을 알 수 있다.

각 요인별 주효과는 <Table 2>의 분산분석표에서 F 검정할 수 있다. 농도는 $p<.05$ 로 유의수준 5%로 수준 간에 차이가 있으므로, 과산화수소의 농도는 케냐프의 표백에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 용액의 pH 역시 $p<.01$ 으로 케냐프의 표백에 영향을 미치는 것이 확실하다. 반면에 처리시간의 경우 유의수준 5%에서 유의하지 못하므로 현재의 상태에서는 처리시간은 케냐프의 표백에 영향을 미치는지 명확히 알 수 없

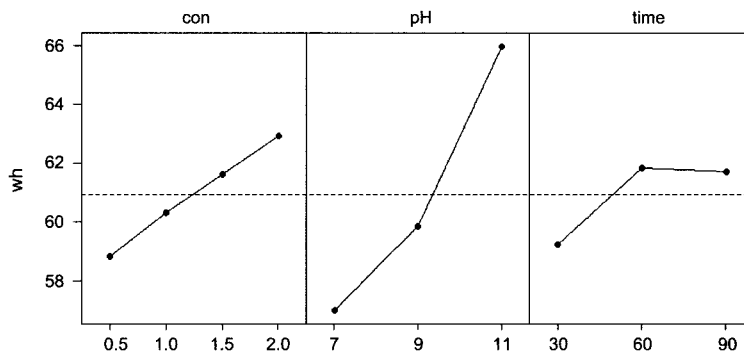


Fig. 1. Bleaching main effects of concentrations, pH and time on kenaf fibers at H_2O_2 bleaching.

다. 이 이유는 현재의 실험오차를 의미하는 평균 제곱값(mean square)이 8.328로 오차가 크기 때문이다. 따라서 실험오차를 줄일 수 있는 기술적인 분석이 필요하다.

교호작용의 효과 역시 <Table 2>의 분산분석표에서 검정할 수 있다. 농도와 pH의 교호작용, 농도와 시간의 교호작용, pH와 시간의 교호작용, 모두 유의수준 5%에서도 유의하지 않아 모든 2인자 교호작용은 케냐프의 표백에 영향을 주지 못했다.

<Fig. 1>의 실험의 주효과 분석도(Main Effect Plot)를 보면 케냐프 표백에 가장 영향을 많이 주는 인자는 pH임을 쉽게 알 수 있다.

<Fig. 1>를 살펴보면 과산화수소의 농도가 표백에 미치는 영향의 정도는 0.5%에서 2% 사이에 완만하게 증가함을 알 수 있다. 0.5% 농도에서의 백도 값의 점

추정값은 58.852이며, 2.0% 농도에서의 점 추정값은 62.944이다. 이는 과산화수소 농도의 수준을 0.5, 1, 1.5, 2의 등 간격으로 하지 않았기 때문이라고 추정되며 등 간격으로 수준을 정하고 실험할 경우 백도 값은 58.852에서 62.944 사이에 직선적으로 증가하리라고 예상된다. 용액의 pH의 경우 7, 9, 11로 증가할수록 백도 값은 56.847에서 65.750까지 거의 직선적으로 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 백도 값에 가장 영향을 주는 인자는 용액의 pH인 것이 확실하다. 반면에 처리시간의 경우 30분에서 60분 사이에는 59.086에서 61.702로 증가하다가 시험시간이 90분인 경우 61.354로 오히려 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다.

<Fig. 2>의 교호작용의 효과분석도에서 보더라도 우측상단의 그림인 농도와 시간의 그래프에서 농도 0.5%와 1%에서 시간 30, 60, 90분의 경우 약간 겹쳐

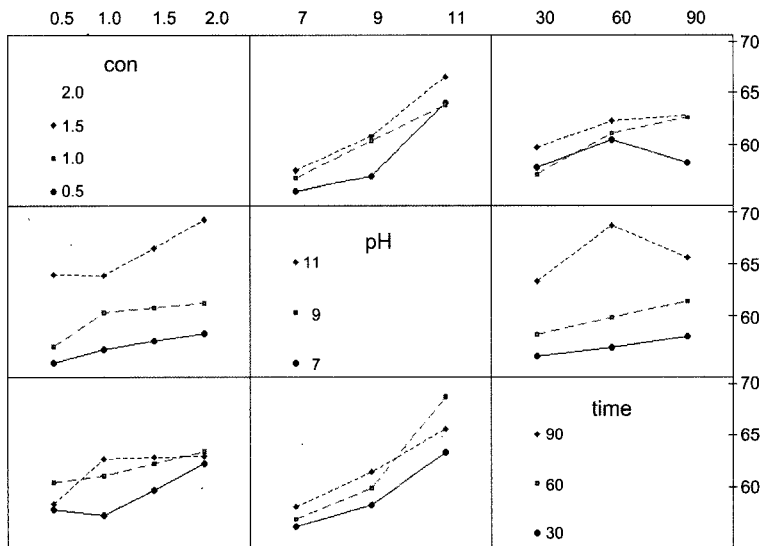


Fig. 2. Bleaching interaction effects of concentrations, pH and time on kenaf fibers at H₂O₂ bleaching.

Table 3. Analysis of variance of bleaching effects on kenaf fibers after pooling

소스	제곱 합	자유도	평균제곱	F	유의확률
모형	100016.052	7	14288.007	2127.934	0.000
농도	77.192	2	38.596	5.748	0.011
PH	375.145	2	187.573	27.935	0.000
시간	36.347	2	18.174	2.707	0.091
오차	134.290	20	6.714		
합계	100150.342	27			

*R²=.999 (R²_{adj}=.998)

지는 경향이 있으나 이는 실험오차에 기인하는 것으로 추정되며, 다른 그래프에서는 거의 평행을 이루고 있으므로 교호작용의 경향은 나타나지 않고 있다.

처리시간의 경우 $p > .05$ 로 유의수준 5%에서 유의하지 못하므로 현재의 상태에서는 처리시간은 케냐프의 표백에 영향을 미치는지 명확히 알 수 없다. 이 이유는 <Table 2>에서 보는 바와 같이 현재의 실험오차를 의미하는 평균제곱 값이 8.761로 오차가 크기 때문이다. 따라서 실험오차를 줄일 수 있는 기술적인 분석이 필요하다.

처리시간이 케냐프의 표백에 미치는 영향을 보다 세밀히 분석하기 위해서는 F 검정 결과 유의하지 않은 교호작용을 오차 항에 넣어서 새로운 오차 항으로 만드는 풀링의 과정을 실행하는 것이 바람직하다(박성현, 1995). 따라서 유의하지 않은 교호작용인 농도와 pH, 농도와 시간 그리고 pH와 시간의 모든 2인자 교호작용을 풀링 한 후의 분산분석 결과는 <Table 3>와 같다.

풀링 후의 수정된 결정계수는 0.998로 풀링 전의 수정된 결정계수인 0.998과 같았다. 풀링 후 결정계수가 변하지 않는 것은 교호작용의 효과가 거의 없고 주 효과의 효과가 매우 커서 교호작용은 전체 모형에 거의 영향을 미치지 못한다고 볼 수 있으며, 이는 원 모형이 농도, pH, 시간 등의 주효과만으로도 거의 결정되며 또한 2인자 교호작용의 평균제곱 값이 농도, pH, 시간에 비해 워낙 작아서 백도에 거의 영향을 주지 못하기 때문으로 생각된다. 즉, 처리시간의 경우 풀링 한 후의 분산분석표인 <Table 3>에서 보면 $p > .05$ 이므로 유의수준 5%에서 유의하지 않음을 알 수 있다. 하지만 이는 실험횟수를 늘리거나 실험조건을 관리하면 유의할 것으로 예측할 수 있다. 그러므로 차후 실험횟수를 늘리거나 실험조건을 잘 관리하여 실험을 할 연구 과제라고 할 수 있다. 따라서 농도는 유의수준 5%에서 유의하며 pH는 1%에서 유의하여 케냐프의 표백에 영향을 주며 시간은 유의수준 5%에서도 유의하지 않아 케냐프의 표백에 영향을 준다고 할 수가 없다.

과산화수소의 농도, 용액의 pH, 처리시간에 따른 표백 효과가 어느 수준에서 가장 높은 효과를 나타내는 지를 확인하기 위한 사후검정을 실시하였다. 사후검정은 Fisher의 최소유의차 검정법(LSD test)으로 실시하였다.

과산화수소의 농도에 관한 최소유의차 검정(LSD

Table 4. The result of LSD on the concentration of hydrogen peroxide

(I) 농도	(J) 농도	평균차(I-J)	표준오차	유의확률
0.50	1.00	-1.493	1.221	0.236
	2.00	-4.092*	1.221	0.003
1.00	0.50	1.493	1.221	0.236
	2.00	-2.598*	1.221	0.046
2.00	0.50	4.092*	1.221	0.003
	1.00	2.598*	1.221	0.046

* $p < .05$

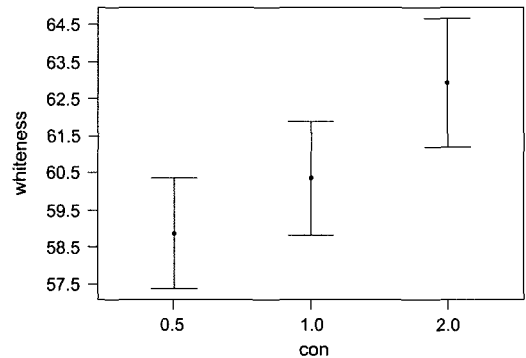


Fig. 3. The Interval Plot which shows the degree of bleaching by the concentration.

test) 결과는 다음의 <Table 4>와 같다. 위의 <Table 4>의 첫 번째 행에서 보는 바와 같이 농도 0.5%와 1%에서의 백도 값의 차이는 -1.493이며, 유의확률 $p > .05$ 로 유의수준 5%에서 유의하지 않다. 따라서 농도 0.5%에서 1%로 농도를 높여더라도 표백의 효과는 증가한다고 할 수 없다. 반면 0.5%와 2%의 차이는 -4.092로 유의확률 $p < .05$ 로 유의수준 5%에서 유의함을 알 수 있다. 따라서 농도 2%에서의 백도 값이 농도 0.5%에서의 백도 값보다 크다고 할 수 있다. 두 번째 행에서 보면 농도 1%와 0.5% 차이는 첫 번째 행에서와 동일하게 $p > .05$ 이므로 유의수준 5%에서 유의하지 않다. 반면에 농도 1%와 농도 2%에서의 백도 값의 차이는 $p < .05$ 으로 유의수준 5%에서 유의하므로 농도 2%에서의 백도 값이 농도 1%에서의 백도 값보다 크다고 말할 수 있다. 따라서 케냐프의 표백효과는 농도 0.5%와 농도 1%에서는 동일하며 농도 2%인 경우 농도 0.5%나 1%인 경우보다 표백효과가 증가함을 알 수 있다. 신뢰수준 95%에서 농도에 의한 표백의 정도를 나타내는 <Fig. 3>의 평균의 구

간추정 그래프에서 보더라도 농도 0.5%와 1%의 경우 백도 값의 차이가 거의 없으나 1%와 2%는 차이가 나는 것을 확인할 수 있다.

용액의 pH에 관한 최소유의차 검정결과는 다음 <Table 5>과 같다.

위의 <Table 5>의 첫 번째 행에서 보는 바와 같이 pH 7과 pH 9에서의 백도 값의 차이는 -2.698이며 $p < .05$ 로 유의수준 5%에서 유의하다. 따라서 pH 9에서의 백도 값이 pH 7에서의 백도 값보다 큰 것을 알 수 있다. 또한 pH 7과 pH 11에서의 백도 값의 차이 역시 -8.903 으로 $p < .01$ 이므로 유의수준 1%에서 유의하다. 따라서 pH 11에서의 백도 값이 pH 7에서의 백도 값보다 큰 것을 알 수 있다. 두 번째 행을 살펴보면, pH 9와 pH 11에서의 백도 값의 차이는 -6.204이며 $p < .01$ 으로 유의수준 1%에서 유의하다. 따라서 pH에 의한 표백효과는 pH 11인 경우가 pH 9인 경우보다 큰 것을 알 수 있다. 따라서 pH에 의한 표백효과는 pH 11인 경우가 가장 크며, 다음이 pH 9, pH 7의 순서인 것을 알 수 있다. 신뢰수준 95%에서 pH에 의한 표백의 정도는 <Fig. 4>의 백도 값의 평균의 구간추

정 그래프에서 보는 바와 같이 pH가 높아짐에 따라 백도 값은 직선적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다.

처리시간에 관한 최소유의차 검정결과는 다음 <Table 6>과 같다. 위의 <Table 6>의 첫 번째 행에서 보는 바와 같이 처리시간 30분인 경우와 60분인 경우의 백도 값의 차이는 -2.617이며 $p < .05$ 로 유의수준 5%에서 유의하다. 따라서 처리시간 60분에서의 백도 값이 처리시간 30분에서의 백도 값보다 크므로 처리시간 60분보다 처리시간 30분이 표백효과가 큰 것을 알 수 있다. 한편 처리시간 30분과 처리시간 90분에서의 백도 값의 차이는 -2.269로 $p > .05$ 이므로 유의수준 5%에서도 유의하지 못하다. 두 번째 행에서 처리시간 60분과 90분의 표백효과를 보면 백도 값의 차이는 0.348로 $p > .05$ 이므로 유의수준 5%에서 유의하지 않다. 따라서 처리시간 30분 보다는 60분이 표백효과가 좋으나 처리시간이 60분에서 90분으로 증가하더라도 표백효과는 더 이상 증가하지 않음을 알 수 있다. 이는 <Fig. 5>의 처리시간에 의한 표백의 정도를 나타내는 Interval Plot에서 쉽게 확인할 수 있다.

따라서 최소유의차 검정결과 최적수준은 과산화수

Table 5. The Result of LSD on the pH of solution

(I) pH	(J) pH	평균차(I-J)	표준오차	유의확률
7	9	-2.698*	1.221	0.039
	11	-8.903**	1.221	0.000
9	7	2.698*	1.221	0.039
	11	-6.204**	1.221	0.000
11	7	8.903**	1.221	0.000
	9	6.204**	1.221	0.000

* $p < .05$, ** $p < .01$

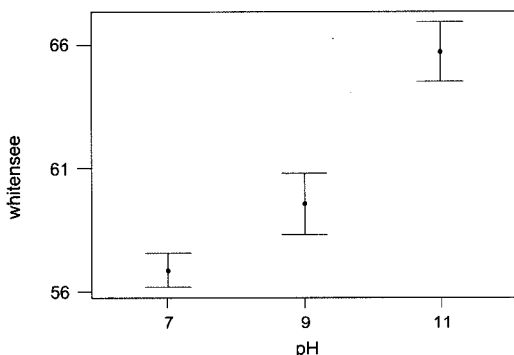


Fig. 4. The Interval Plot Which shows the degree of bleaching by the pH.

Table 6. The Result of LSD on the time of treatment

(I) 시간	(J) 시간	평균차(I-J)	표준오차	유의확률
30	60	-2.617*	1.221	0.045
	90	-2.269	1.221	0.078
60	30	2.617*	1.221	0.045
	90	0.348	1.221	0.779
90	30	2.269	1.221	0.078
	60	-0.348	1.221	0.779

* $p < .05$

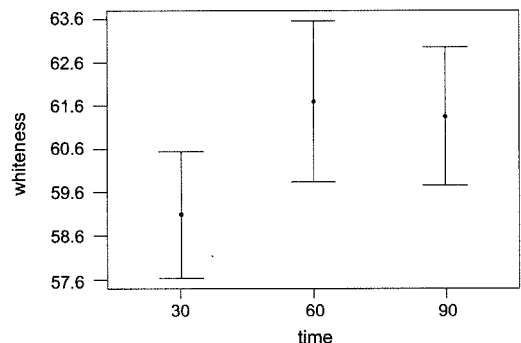


Fig. 5. The Interval Plot Which shows the degree of bleaching by the time.

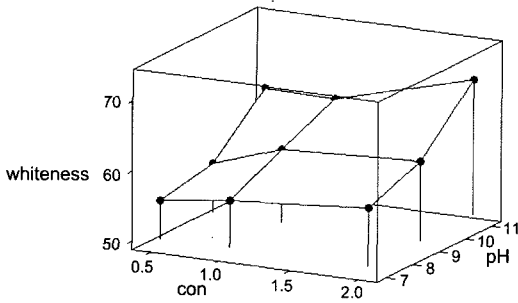


Fig. 6. 3D Wireframe Plot of concentrations, pH vs whiteness.

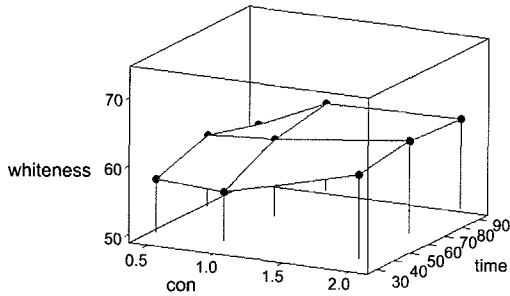


Fig. 7. 3D Wireframe Plot of concentrations, time vs whiteness.

소의 농도 2%, 용액의 pH 11, 처리시간은 60분 인 것으로 분석되었다.

과산화수소의 농도와 용액의 pH에 따른 표백의 정도에 대한 3D Wireframe Plot를 작성한 결과는 <Fig 6>과 같다. 농도와 pH는 모두 증가할수록 표백의 정도를 나타내는 백도 값은 증가하는 것을 볼 수 있다. 증가 경향의 기울기가 농도보다는 pH가 더 급한 것으로 보아 pH는 농도보다 표백에 영향을 더 많이 준다고 추정할 수 있다.

농도와 처리시간에 따른 표백의 정도에 대한 3D Wireframe Plot를 작성한 결과는 <Fig. 7>과 같다. 농도와 시간의 관계를 살펴보면 농도 0.5%에서는 처리시간이 30분에서 60분으로 증가할 경우 백도 값은 증가하나 처리시간이 60분에서 90분으로 증가할 경우 백도 값은 오히려 감소하는 것을 볼 수 있다. 농도 1%의 경우에는 처리시간이 30분에서 60분, 90분으로 증가할 경우 백도 값은 증가하나 처리시간이 60분을 넘어서는 경우 아주 완만하게 증가하는 것을 볼 수 있다.

반면에 농도 2%의 경우 농도 0.5%에서와 유사하게 처리시간이 30분에서 60분으로 증가할 경우 백도 값은 증가하나 처리시간이 60분에서 90분으로 증가할 경우

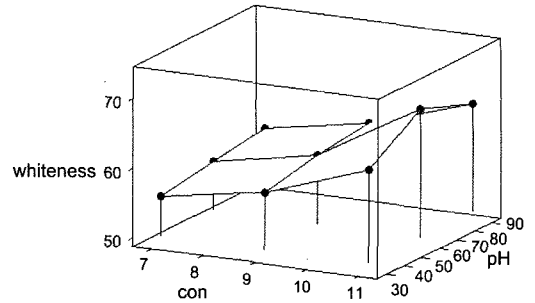


Fig. 8. 3D Wireframe Plot of pH, time vs whiteness.

백도 값은 오히려 감소하는 것을 볼 수 있다. 따라서 농도 1%와 처리시간 30분, 60분, 90분의 실험조건에서 실험변동에 따른 오차가 다소 발생하지 않았나 추측할 수 있다. 이런 부분은 실험시간을 블록(Block)인자로 잡고 혼합모형 실험계획을 실시할 경우 검정할 수 있을 것이다.

용액의 pH와 처리시간에 따른 표백의 정도에 대한 3D Wireframe Plot를 작성한 결과는 <Fig. 8>과 같다. pH와 시간의 관계를 살펴보면 pH 7과 pH 9에서는 처리시간이 30분, 60분, 90분으로 증가할 경우 백도 값은 완만하게 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. pH 11의 경우 30분에서 60분으로 증가할 경우 백도 값은 증가하나 60분에서 90분으로 증가할 경우 백도 값은 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다.

백도의 최적수준조합인 과산화수소의 농도 2%, 용액의 pH 11, 처리시간은 60분(A₃B₃C₂)에서의 표백효과를 의미하는 백도 값의 구간 추정값은 A₃B₃C₂에서의 모평균의 점 추정값과 구간 추정값을 구함으로써 예측할 수 있다. 최적수준에서 모평균의 점 추정값은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\hat{\mu}(a_3b_3c_2) = (\bar{x}_{3..} + \bar{x}_{.3.} + \bar{x}_{..2} - 2\bar{x})$$

$\hat{\mu}(a_3b_3c_2)$ 의 신뢰구간은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\hat{\mu}(a_3b_3c_2) = (\bar{x}_{3..} + \bar{x}_{.3.} + \bar{x}_{..2} - 2\bar{x}) \pm t\left(\phi^*_{E; \frac{\alpha}{2}}\right) \sqrt{\frac{VE}{n_e}}$$

$$n_e = \frac{lmm}{l+m+n-2}$$

최적수준인 농도 2%, pH 11, 반응시간은 60분에서의 표백효과를 의미하는 백도의 구간 추정값은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \hat{\mu}(a_3b_3c_2) &= 62.94+65.75+61.70-2\times 60.714\pm t(27, 0.025)\sqrt{\frac{27}{7}} \\ &= 62.94+65.75+61.70-2\times 60.714\pm 2.052\sqrt{\frac{27}{7}} \\ &= 68.962\pm 4.030(64.932, 72.992) \end{aligned}$$

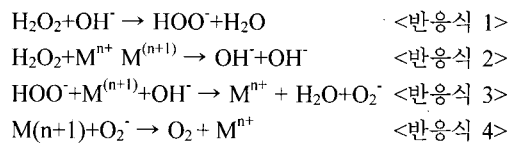
결론적으로 최적수준인 농도 2%, pH 11, 반응시간은 60분에서의 표백효과를 백도로 나타내면 평균 68.962의 백도가 예상된다. 이는 표백 전의 백도의 평균치인 44.02에 비하여 20.942의 백도 값이 향상된 것이므로 최적수준에서 약 47.6%의 백도 값 향상이 기대된다. 신뢰수준 95%에서 백도의 값은 표백 전에 비하여 최저(64.932-44.02=20.912)에서 최고(72.992-44.02=28.972)의 차이가 발생한다고 할 수 있다. 즉, 백도의 값은 표백 전에 비하여 47.51~65.82% 정도 향상된다고 할 수 있으며 이는 케나프 섬유를 pH 10.5, 처리시간 60분에서 가장 높은 표백효과를 얻었다는 연구결과(Wang & Ramaswamy, 2003)와도 일치하였다.

L(밝기)또한 80.03으로 가장 밝았으며, a가 -2.08로 적색 빛이 사라지고 청색 빛이 열게 나타났으며 b도 18.65로 황색 빛이 가장 작게 나타났다. H는 7.89Y로 가장 높게 나타나 황색을 가장 적게 띠을 다시 한 번 알 수 있었다. V값은 7.86으로 가장 높게 나타나 명도가 가장 높았으며 C값은 2.93으로 낮게 나타났는데 이는 b값이 낮아지면서 채도가 낮아진 것으로 보인다.

2. 과산화수소 안정제의 첨가에 따른 표백

과산화수소 표백에서 안정제의 역할은 상당하다. 과

산화수소는 <반응식 1>에서와 같이 이산화 또는 라디칼 반응 메커니즘에 따라 perhydroxyl anion(HOO⁻)로 전환된다 그러나 금속이온이 존재할 경우 perhydroxyl anion은 <반응식 2, 3>과 같이 perhydroxyl anion transition 금속촉매 반응에 따라 산소, 물로 분해 된다. 이러한 과산화수소의 분해는 표백효율을 감소시키므로 perhydroxyl anion의 손실을 효과적으로 억제하기 위한 첨가제들이 개발되었다. 본 연구에서는 EDTA, CA, SP, 그리고 최근 펄프표백에 사용되는 SPS와 습윤제나 계면활성제 첨가도 표백효과가 향상된다는 연구결과에 따라 이들을 안정제로 첨가하여 실험하였다.



과산화수소에 의한 표백에서 가장 높은 효과를 나타낸 경우는 과산화수소의 농도 2%, pH 11, 처리시간 60분이었다. 이 조건에서 안정제를 첨가하여 표백한 결과를 나타낸 <Table 7>에서 보면 과산화수소 단독으로 사용하여 표백된 것보다 chelator를 첨가하였을 경우 표백효율이 높은 것을 알 수 있다. 그 중에서도 SP를 첨가하였을 때의 색차는 38.13으로 표백효율이 가장 크게 증가되었으며 CA 35.92, EDTA 30.25의 순서로 증가되었다. 습윤제나 계면활성제는 큰 기여를 하지 못하였으며 펄프의 표백에서 과산화수소로만 단독 처리할 경우보다 표백효과를 증진시킨다(백기현, 2002)고 새롭게 소개된 SPS는 전혀 효과가 없는 것으로 보아 펄프의 표백과 섬유의 표백은 일치되지 못할 수 있음을 알 수 있다.

과산화수소 안정제의 첨가에 따른 표백효과를 나타내면 <Fig. 9>와 같다. chelator는 SP, CA, EDTA

Table 7. The bleaching effects of chelator types, wetting agent and surfactant on the H₂O₂, bleached kenaf fibers.

Color value	L	a	b	ΔE	H	V	C	W
H ₂ O ₂	80.03	-2.08	18.65	24.42	9.58 Y	7.86	2.93	72.60
H ₂ O ₂ / EDTA	79.20	-0.27	23.18	30.25	6.31 Y	7.78	3.60	68.85
H ₂ O ₂ / CA	84.07	-3.89	20.54	35.92	1.00 GY	8.28	3.20	73.72
H ₂ O ₂ / SPS	72.06	3.67	22.63	22.67	3.35 Y	7.05	3.68	64.52
H ₂ O ₂ / SP	85.80	-3.66	16.10	38.13	2.39 GY	8.46	2.60	78.22
H ₂ O ₂ / 습윤제	77.12	1.04	18.09	28.50	5.48 Y	7.57	2.91	70.81
H ₂ O ₂ / 계면활성제	74.10	0.98	19.22	25.37	5.45 Y	7.26	3.07	67.73
untreated	49.46	5.27	23.50	0	2.44 Y	4.80	3.77	44.02

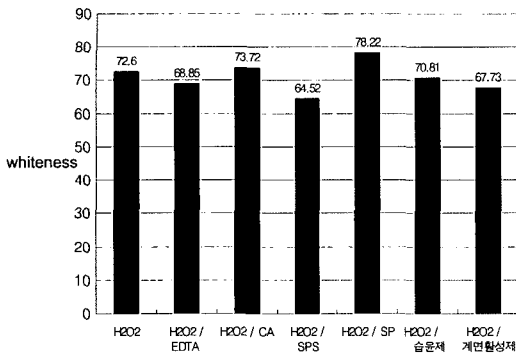


Fig. 9. The bleaching effects of chelator types, wetting agent and surfactant on the H₂O₂, bleached kenaf fibers.

순으로 과산화수소 단독으로 표백했을 때보다 표백 효과가 증가하였으며, 습윤제와 계면활성제는 표백 효과가 비슷하였으며 SPS를 첨가한 경우는 표백 효과가 다소 떨어지나 큰 차이는 아니었다.

IV. 결 론

본 연구는 친환경적인 섬유로서 관심이 높아지고 있는 케냐프 섬유를 고부가가치 소재로서의 활용을 위해, 과산화수소로 표백하는데 있어 표백효과를 향상시키는 방법을 알아보고자 하였다. 화학적 레팅을 한 케냐프 섬유를 과산화수소의 농도를 0.5%, 1%, 2%로 하고, 용액의 pH를 7, 9, 11로 달리하고, 처리시간을 30분, 60분, 90분으로 하여 3수준계 요인실험(factorial experiment)을 하여 과산화수소의 농도, 용액의 pH, 처리시간 3인자의 효과와 교호작용을 추정하여 이들 인자가 표백에 어느 정도의 영향을 주는가를 알아보았다. 여기에서 얻어진 최적조건에 chelator와 침투제, 계면활성제 등을 첨가하여 표백하여 표백의 증가 정도를 살펴보고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 과산화수소의 농도, 용액의 pH, 처리시간의 3인자 실험의 분산분석결과 농도는 표백효과는 농도가 증가함에 따라 높았으며 알칼리 pH에서 높았다. 그러나 처리시간은 60분에서 높은 표백효과를 나타내었다.

2. 과산화수소의 농도, 용액의 pH, 처리시간에 따른 표백효과가 수준별로 어느 정도 차이를 나타내는지를 확인하기 위한 사후검정으로 Fisher의 최소유의차 검정(Least Significant Difference Test; LSD test)을 실시하였다. 그 결과 2%인 경우 표백효과가 가장

우수한 것으로 분석되었다. pH의 변화에 대한 각 수준 간 모평균의 차의 검정결과 유의수준 1%에서 pH 11에서 표백효과가 더 우수하게 나타나서 pH가 높아질수록 표백효과가 더 우수한 것으로 분석되었다. 처리시간에서는 60분에서 가장 우수한 표백효과를 나타내었다. 따라서 최적수준은 과산화수소의 농도 2%, pH 11, 반응시간 60분 인 것으로 분석되었으며 이 때의 표백효과를 백도로 나타내면 평균 68.962의 백도가 예상된다.

3. 과산화수소의 농도 2%, 용액의 pH 11, 처리시간은 60분에서 표백한 조건을 기준으로 하여 과산화수소 안정제의 첨가에 따른 표백효과는 chelator를 첨가했을 때는 표백효과가 더 높았으며 chelator 중에서는 EDTA보다 SP, CA가 효과를 높이는데 기여하였다. SPS, 침투제와 계면활성제의 첨가에 따른 표백효과는 거의 없었다.

이와 같이 일반적으로 과산화수소로 섬유소 섬유를 표백할 때 과산화수소의 농도가 높을수록 표백효과가 높고 알칼리 pH에서 그 표백작용이 큼을 확인하였으며 적정 처리시간의 값을 알아낼 수 있었다. 그리고 섬유소 섬유에는 펙틴질 내에 함께 존재하는 칼슘 등 금속이온들로 인하여 표백효과가 장애를 받고 있는데 이들의 장애를 최소화할 수 있는 chelator의 효과를 검증할 수 있었다.

참고문헌

- 김성린. (1998). *세제와 세탁의 과학*. 서울: 교문사
- 박종문. (1964). Genus Hibiscus의 품종에 관한 연구 I-한국재래종 및 남방형 양마의 개화와 수정-. *한국작물학회지*, 2(2), 50-56
- 백기현. (2002). 펄핑 및 표백제의 개발동향. *공업화학 전망*, 5(3).
- 이혜자, 안춘순, 김정희, 유혜자, 한영숙, 송경현(2003). 효소 레팅에 의한 케냐프섬유의 분리-필레이터의 영향-. *한국의류학회지*, 28(7), 873-881.
- 이혜자, 한영숙, 유혜자, 김정희, 송경현, 안춘순. (2003). 케냐프 섬유 분리에 대한 화학적 레팅효과. *한국의류학회지*, 27(9/10), 1144-1152
- 조남석, 최태호. (1996). 속성 섬유자원인 양마로부터 전통한지 제조특성. *펄프 종이 기술*, 28(4), 7-16.
- Adamsen, A. P. S., Akin, D. E., & Rigsby, L. L. (2002). Chelating agents and enzyme retting of flax. *Textile Research Journal*, 72(4), 296-302.
- Akin, D. E., Foulk, J. A., & Dodd, R. V. B. (2002). Influence on flax fibers of Components in enzyme retting formula-

- tions. *Textile Research Journal*, 72(6), 510-514.
- Jin, C., & Maekswa, M. (2003). Attempt of enzymatic bleaching of linen with glucose oxidases. *SEN'I GAK-KAISHI*, 59(8), 334-338.
- Henriksson, G, Akin D. E., Rigsby L. L., Patel N., & Eriksson, K. L. (1997). Influence of chelating agent and mechanical pretreatment on enzymatic retting of flax. *Textile Research Journal*, 67(11), 829-836.
- Wang, J., & Ramaswamy, G N. (2003). One-step processing and bleaching of mechanically separated kenaf fibers: Effects on physical and chemical properties. *Textile Research Journal*, 73(4), 339-344.
- Tokuda, J., & Ohura, R. (1999). Effect of surfactants on decoloration of various dyes by peroxide bleaching agents. *Textile Research Journal*, 69(6), 456-462.
- Mondal, M. I. H. (2002). Effect of hydrogen peroxide bleaching on sulphonated jute-cotton blended fabric. *Textile Research Journal*, 27, 280-283.